

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-263694

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl.
 C07C 69/96
 B01J 31/12
 C07C 68/06
 C07C 68/08
 // C07B 61/00

(21)Application number : 05-050443

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1993

(72)Inventor : IWANE HIROSHI
 SEO SHOICHI
 TAKAGI MASATOSHI
 INABA MASASHI

(54) PRODUCTION OF DIARYLCARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To industrially advantageously obtain the subject compound useful as a raw material for polycarbonates, etc., by reacting a dialkyl carbonate with an aromatic hydroxy compound in a multistage continuous reaction system comprising plural reaction tanks connected to each other in series and equipped with distillation towers, respectively.

CONSTITUTION: A dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound are continuously fed into the first multistage continuous reaction system comprising plural reaction tanks 1-5 arranged in series and equipped with distillation towers 14, respectively, brought into contact with a catalyst in each reaction tank and reacted with each other. The produced alcohol is continuously discharged from the tops of the distillation towers to the outside through a pipe 9. The reaction product is also continuously discharged from the final reaction tank 5 in a liquid state, continuously charged into the second multistage reaction system comprising reaction tanks 10, 11 arranged in series and equipped with distillation towers, respectively, and brought into contact with a catalyst in each reaction tank. The produced low boiling compounds such as dialkyl carbonate are discharged from the tops of the distillation towers through the line 12 to the outside, and high boiling compounds containing the product are discharged through a pipe 13 to afford the objective dialkyl carbonate in a high yield.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
 of rejection]

[Date of extinction of right]

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-263694

(43) 公開日 平成5年(1994)9月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 7 C 09/96	Z	9279-4H		
B 0 1 J 31/12				
C 0 7 C 08/08	A	9279-4H		
08/08		9279-4H		
// C 0 7 B 01/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 8 ○ L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-50443

(22) 出願日 平成5年(1993)3月11日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 岩根 寛

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 瀧尾 正一

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 高木 雅敏

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

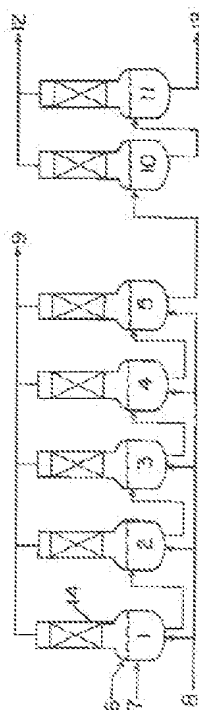
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアリールカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてジアリールカーボネートを連続的に高収率且つ高転化率で製造する。

【構成】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物との反応を、蒸留塔を備えた反応槽を複数直列に連結して構成される二つの多段連続反応系で実施する。



(a) 第2多段連続反応系

(b) 第1多段連続反応系

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてジアリールカーボネートを製造する方法において、該反応が下記工程により実施されることを特徴とするジアリールカーボネートの製造方法。

【第1工程】：ジアルキルカーボネートおよび芳香族ヒドロキシ化合物を、それぞれが蒸留塔を備えた反応槽を複数直列につないで構成される第1多段連続反応系の第1反応槽内へ連続的に供給し、各反応槽内で触媒と接触させて反応させ、生成するアルコールを各反応槽に付属する蒸留塔の塔頂から連続的に系外に抜き出し、一方生成したアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートを液相状態で順次連続する反応槽を経て最終の反応槽から連続的に抜き出す工程、および

【第2工程】：生成したアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートを含む第1工程最終反応槽からの抜き出し液を、それぞれが蒸留塔を備えた反応槽を複数直列につないで構成される第2多段連続反応系の第1反応槽内へ連続的に供給し、各反応槽内で触媒と接触させて反応させ、生成するジアルキルカーボネートを主成分とする低沸点化合物を各反応槽に付属する蒸留塔の塔頂から連続的に系外に抜き出し、一方生成したジアリールカーボネートを含む高沸点化合物を順次連続する反応槽を経て最終の反応槽から液相状態で連続的に抜き出す工程。

【請求項2】 第1多段連続反応系の反応槽の全部または一部に、原料のジアルキルカーボネート、反応に不活性な低沸点有機化合物および不活性ガスからなる群から選ばれる一種以上の物質を気相または液相状態で導入し、該反応槽に付属する蒸留塔の塔頂から系外に抜き出すことにより、反応で生成するアルコールを同伴除去する請求項1記載の方法。

【請求項3】 第2多段連続反応系の第1反応槽に、芳香族ヒドロキシ化合物、反応に不活性な低沸点有機化合物および不活性ガスからなる群から選ばれる一種以上の物質を気相または液相状態で導入し、該反応槽に付属す*

*る蒸留塔の塔頂から連続的に系外に抜き出すことにより、ジアルキルカーボネートを主成分とする低沸点化合物を同伴除去する請求項1記載の方法。

【請求項4】 第2多段連続反応系の各反応槽の蒸留塔頂部からの留出物の一部または全部を第1多段連続反応系の反応槽に循環フィードする請求項1記載の方法。

【請求項5】 第1多段連続反応系の各反応槽の蒸留塔頂部からの留出物の一部または全部を、第1多段連続反応系のより上流の反応槽に循環フィードする請求項1記載の方法。

【請求項6】 第1工程において、各反応槽の後段になるにしたがい反応温度を低下させることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 第2工程において、各反応槽の後段になるにしたがい反応温度を上昇させることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールであり、ジアリール化合物がジフェニルカーボネートである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

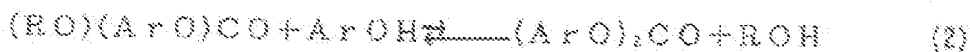
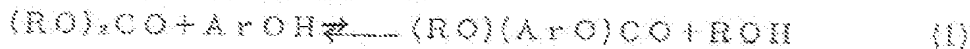
【産業上の利用分野】 本発明はジアリールカーボネートの製造方法に関するものである。更に詳しくはジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からジアリールカーボネートを効率よく製造する方法に関するものである。ジアリールカーボネートは種々の化学原料として特にポリカーボネートの原料として極めて有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてアルキルアリールカーボネート、さらにはジアリールカーボネートまたはそれらの混合物を製造することはよく知られており、これらの反応は次式で表される。

【0003】

【化1】



または



(式中、Rは脂肪族基または脂環族基を示し、Arは芳香族基を示す。)

【0004】 しかしながらこれらの反応は平衡反応であり、特に式(1)および式(2)の反応は非常に大きく原系に偏っていることが知られている。また反応速度も速くない。一方式(3)の反応は平衡論的にもまた速度論的にも上2式の反応より有利である。このため、これら反応に

よりジアリールカーボネートを製造するには多大の困難を伴っており、それを解決する方法としていくつかの提案がなされている。

【0005】 反応速度を高める方法として、高活性触媒の開発に関するものがある。式(1)の反応において、例

えばT1やA1などのルイス酸またはルイス酸を生成しうる化合物(特開昭51-105032号、特開昭56-123948号及び特開昭56-123949号公報)、有機スズアルコキシドや有機スズオキシドなどのスズ化合物(特開昭54-48733号、特開昭54-63023号、特開昭60-169444号、特開昭60-19445号、特開昭62-277345号及び特開平1-265063号公報)、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩類またはアルコキシド類(特開昭56-25138号公報)、鉛化合物類(特開昭57-176932号公報)、銅、鉄、ジルコニウムなどの金属の錯体類(特開昭57-183745号公報)、チタン酸エステル類(特開昭58-185536号公報)、ルイス酸とプロトン酸の混合物(特開昭60-173016号公報)、Sc, Mo, Mn, Bi, Teなどの化合物類(特開平1-265064号公報)、酢酸第2鉄(特開昭61-172852号公報)、金属アルミニウム(特開平4-7035号公報)、アルミネート化合物(特開平4-122451号公報)などを使用するものである。また式(3)の反応については、T1やA1などのルイス酸またはルイス酸を生成しうる化合物(特開昭51-75044号公報)、ポリマー性スズ化合物(特開昭60-169444号公報)、一般式 $RX(=O)OH$ (Rは有機残基、XはSnまたはTi)で表される化合物(特開昭60-169445号公報)、ルイス酸とプロトン酸の混合物(特開昭60-173016号公報)、鉛触媒(特開平1-93560号公報)、チタンやジルコニウム化合物(特開平1-255063号公報)、Sc, Mo, Mn, Bi, Teなどの化合物(特開平1-265064号公報)などを使用するものである。しかしながら大きく反応速度が向上し、高収率でジアリールカーボネートを製造した例はなかった。すなわち触媒の活性向上による反応速度の向上はもちろん重要であるが、それ以上に反応平衡に関する検討が不十分であったといえる。

【0006】平衡を生成系にできるだけ移そうとする試みとしては、副生してくるアルコールを共沸剤によって留去する方法(特開昭54-48732号及び特開昭61-291545号公報)、モレキュラシーブで吸着除去する方法(特開昭58-185536号公報)、反応温度を高温にする方法(特開平1-265062号、特開平1-265063号及び特開平1-265064号公報)などがあるが、共沸剤を用いる方法はその回収分離などによりプロセスが複雑になり効果も大きくないこと、モレキュラシーブを用いる方法は大量の使用が必要であり脱着操作が必要であることまたは高温での反応においても効果が十分でなく副生物の増加が認められることなど、工業的方法としては適当なものではなかった。

【0007】反応方式としては、副生されるアルコールを反応混合物から留去するために反応器の上部に蒸留塔を設けたいわゆる反応蒸留装置を用いることが知られており、多くの特許公報の実施例の中で使用されている(特開昭56-123948号、特開昭56-25138号、特開昭60-169444号、特開昭60-19445号、特開昭60-173016号、特開

昭61-172852号、特開昭61-291545号公報及び特開昭62-277345号公報)。ただいずれの記載の内容も回分式反応槽についてのものであり、高い反応速度で高収率で連続的にジアリールカーボネートを製造する方法については知られていなかった。

【0008】また、連続多段蒸留塔内でジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させながら副生するアルコールを含む低沸成分を抜き出し、一方ジアルキルアリールカーボネートを含む高沸成分を塔底から連続的に抜き出し、更にこれを別の連続多段蒸留塔に供給して同様に蒸留塔内で反応させながら塔底から連続的にジアリールカーボネートを抜き出す方法が提案されている(特開平3-291257号、特開平4-9358号、特開平4-211038号、特開平4-224847号、特開平4-230242号及び特開平4-235951号公報)。しかしこの方法は高い収率を達成するためには本質的な問題を有している。即ち、上述したように上記反応(特に式(1))は平衡論的に極めて困難なものであるから、目的のジアリールカーボネートを高収率で得るには副生するアルコールを極限まで反応系から留去しなければならないが、当該方法では、蒸留塔内で反応を行わせることから常に生成したアルコールの気一液での平衡が存在し、高い収率を得るには、反応液中のアルコール濃度を極限まで低下させるために蒸留塔の段数を極めて多く取る必要がある。さらに、反応の進行とともに本反応の逐次反応の併発による選択率の低下が生じることから、各反応段階において最適な反応条件が異なるが、該方法では条件変更への対応が困難であるという欠点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ジアリールカーボネートの製造方法として上記したような欠点がなく、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とから高い反応収率および選択率で連続的にジアリールカーボネートを製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題の解決のため鋭意検討を重ねた結果、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物との反応を、蒸留塔を備えた反応槽を複数直列に連結して構成される二つの多段連続反応系で実施することにより、高収率かつ高選択率でジアリールカーボネートを製造することが可能であることを見いだした。即ち、本発明の方法によれば反応部が複数に分画されていることから、副生アルコールを徐々に留去することにより反応液中のアルコール濃度を極限まで低下させることが可能となり、ジアリールカーボネート収率の大幅な向上が可能となった。またジアルキルカーボネートの逐次反応副生物であるアルキル芳香族エーテルは、後段の反応槽で反応温度を下げることににより大幅に低減化できることを見だし、本発明を完成

するに至ったものである。

【0011】本発明の方法は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてジアリールカーボネートを製造する方法において、該反応が下記工程により実施されることを特徴とするジアリールカーボネートの製造方法である。

〔第1工程〕：ジアルキルカーボネートおよび芳香族ヒドロキシ化合物を、それぞれが蒸留塔を備えた反応槽を複数直列につないで構成される第1多段連続反応系の第1反応槽内へ連続的に供給し、各反応槽内で触媒と接触させて反応させ、生成するアルコールを各反応槽に付属する蒸留塔の塔頂部から連続的に系外に抜き出し、一方生成したアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートを液相状態で順次連続する反応槽を経て最終の反応槽から連続的に抜き出す工程、および

〔第2工程〕：生成したアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートを含む第1工程最終反応槽からの抜き出し液を、それぞれが蒸留塔を備えた反応槽を複数直列につないで構成される第2多段連続反応系の第1反応槽内へ連続的に供給し、各反応槽内で触媒と接触させて反応させ、生成するジアルキルカーボネートを主成分とする低沸点化合物を各反応槽に付属する蒸留塔の塔頂部から連続的に系外に抜き出し、一方生成したジアリールカーボネートを含む高沸点化合物を順次連続する反応槽を経て最終の反応槽から液相状態で連続的に抜き出す工程。

【0012】また、本発明の他の態様によれば、上記第1工程で生成するアルコールの抜き出しを効率的にするために、原料のジアルキルカーボネート、反応に不活性な低沸点有機化合物（例えば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等）および不活性ガス（例えば窒素、ヘリウム、アルゴン等）から選ばれる一種以上の物質を第1多段連続反応系の反応槽の全部または一部に導入し、これを気相として付属の蒸留塔の塔頂部から抜き出すことにより、反応で生成するアルコールを同伴除去することができる。

【0013】また、本発明の他の態様によれば、上記第2工程での反応の進行を促進するために、芳香族ヒドロキシ化合物、反応に不活性な低沸点有機化合物および不活性ガスを第2多段連続反応系の第1反応槽に導入し、これを気相として蒸留塔の塔頂部から抜き出すことにより、ジアルキルカーボネートを主成分とする低沸点化合物を同伴除去することができる。

【0014】さらに本発明の好ましい他の態様によれば、上記第1工程において、各反応槽の後段になるにしたがい反応温度を低下させ、一方上記第2工程においては、各反応槽の後段になるにしたがい反応温度を上昇させることにより、目的とするジアリールカーボネートの収率を高めることができる。

【0015】本発明の方法においては、ジアルキルカー

ボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によるアルキルアリールカーボネートおよびジアリールカーボネートを得る第1工程と、生成したアルキルアリールカーボネートの2分子間エステル交換反応（不均化反応）によりジアリールカーボネートを得る第2工程からなる。第1工程は上記式(1)で示されるように著しく原系に偏った平衡反応であるため、副生アルコールを反応系外へ除去する効率が反応速度および収率に極めて大きな影響を与える。除去の効率を高めるためには、反応温度を高くすることおよび原料のジアルキルカーボネート、前記の不活性ガスや低沸点有機化合物から選ばれる物質を導入し、これを反応槽から蒸留塔を通して塔頂部から抜き出すことにより気液界面の面積を増加させ、生成するアルコールを同伴除去することが好ましい。しかし反応温度が高いと逐次反応としてアルキル芳香族エーテルの生成が増加するので、これを抑制するには反応温度を下げなければならない。従って低反応率のところではできるだけ高温反応を維持して反応速度を高めることにより空時収率を増し、一方高反応率の段階では反応温度を下げ必要ならば触媒量を増すことにより反応速度の低下を抑えることが好ましい。そのためには、複数個連続された反応槽において、前段では高めの反応温度を維持し後段になるにしたがいその温度を低下させることが有効である。

【0016】第2工程は前記式(2)および(3)で表される反応である。式(2)の反応は、式(3)に比べ大きく原系に平衡が偏っておりまた反応速度も低いので、主に式(3)の反応が第2工程における主反応となる。式(2)、式(3)も平衡反応であるため、反応を進行させるためには生成するアルコール及びジアルキルカーボネートを除去する必要がある。除去の効率を上げるためには、反応温度を高くすること及び芳香族ヒドロキシ化合物、反応に不活性な低沸点有機化合物、および窒素、ヘリウム、アルゴンなど不活性ガスの中から選ばれる物質を第2多段連続反応系の反応槽の全部または一部に導入し、該反応槽より付属の蒸留塔を通して塔頂部から系外へ抜き出すことにより、反応で生成するジアルキルカーボネートを同伴除去することが有効である。第1工程での未反応ジアルキルカーボネートは、通常、第2工程の第1反応槽に付属した蒸留塔を通して除去されるが、第1工程と第2工程の間に、通常の連続蒸留塔またはフラッシュ蒸留塔等を設置し、あらかじめ未反応ジアルキルカーボネートを蒸留除去して第2工程へ供給することもできる。式(3)の反応は式(1)の反応と比較して速度および収率とも高く取れることから、本発明の方法では第1工程の効率が全体の生産性を決めることとなる。

【0017】本発明方法の反応原料であるジアルキルカーボネートは、下記式(4)で表されるものである。



（式中、 R^1 および R^2 は炭素数1～10のアルキル基、

7

炭素数2~10のアルケニル基、炭素数5~10のシクロアルキル基または炭素数7~12のアウキル基を表し、 R^1 と R^2 はそれぞれ同じでも、異なっているもよい。

具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジアリルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジオクチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジベンジルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどがあげられる。これらのなかで特に好ましく用いられるものは、ジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートである。

【0018】本発明方法のもう一方の反応原料である芳香族ヒドロキシ化合物は、式(5)で表されるものである。



(式中、Arは炭素数1~20の芳香族基を表す。)

具体的にはフェノール、クレゾール、シクロヘキシルフェノール、ナフトールなどがあげられる。これらのなかで特に好ましいのはフェノールである。

【0019】本発明でいうアルキルアリアルカーボネートとは式(6)で表されるものである。



(式中、Arは式(5)と同じものを表す。または R^2 は式(4)における R^1 または R^2 と同じものを表す。)

具体的にはメチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、アリルトリルカーボネート、メチルクミルカーボネート、メチルメトキシフェニルカーボネート、メチルナフチルカーボネートなどがあげられる。これらの中で特に好ましいのは、メチルフェニルカーボネートおよびエチルフェニルカーボネートである。

【0020】本発明の目的化合物であるジアリールカーボネートは、式(7)で表されるものである。



(式中、Arは式(5)と同じものを表す。)

具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどを表す。特に好ましいものはジフェニルカーボネートである。

【0021】本発明で用いられる触媒は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からアルキルアリアルカーボネートを、またアルキルアリアルカーボネートからジアリールカーボネートを製造する反応を促進するものであるならば、いかなるものでも使用することが可能である。例えば、 Bu_2SnO 、 Ph_2SnO 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OEt)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)O(OPh)SnBu_2$ などのスズ化合物； PbO 、 $Pb(OPh)_2$ 、 $Pb(OOCOCH_3)_2$ などの鉛化合物； $AlCl_3$ 、 $Al(OPh)_3$ などのアルミ化合物； $TiCl_4$ 、 $Ti(OPr)_4$ などのチタン

8

化合物； $Zr(acac)_4$ 、 ZrO_2 などのジルコニウム化合物などがあげられる。なかでも特に好ましいのはスズ化合物または鉛化合物である。

【0022】本発明の方法に用いられる反応槽は、その上部に蒸留塔を備えた反応槽である。該反応槽は複数個直列に連結して多段連続反応系を構成する。第1工程における第1多段連続反応系および第2工程における第2多段連続反応系は、それぞれ該反応槽を2~10個程度有するが、反応条件により任意に反応槽の数を定めることができる。一般に第2工程の方が反応論的に且つ速度論的に反応が速いので、反応槽の数は少なくてもよい。反応槽内で生成したアルコール及びジアルキルカーボネートの留去を効率的に行い反応平衡を有利にするために、該蒸留塔は段数2以上、通常10~60段程度を備えたものであることが好ましい。該蒸留塔としては棚段塔式のものや充填塔式のものいずれも使用することが可能である。また反応槽の攪拌方式は、気液の界面をできるだけ大きくとり生成した軽沸成分の気相への留去を効率的に行えるものであれば方式を問わない。具体的には、攪拌機を備えたもの、ポンプ循環による攪拌、あるいはガスの通過による気泡攪拌方式などが挙げられる。気泡攪拌に用いる気泡としては、反応で生成する低沸点のアルコールの抜き出しを効率的にするために反応槽に導入して気相状態で抜き出すことができるように、反応に不活性な低沸点有機化合物や窒素、ヘリウム、アルゴンなどのガスがあげられる。

【0023】また第1工程においては各反応槽にリバイラーを設置し、これを通して吹き込まれるジアルキルカーボネートのガスも好ましく用いることができる。また第2工程においては芳香族ヒドロキシ化合物を導入し気相状態で抜き出すことによりジアルキルカーボネートの抜き出しを効率的に行うことが可能である。第1工程で各反応槽の蒸留塔頂より抜き出されたアルコール及びジアルキルカーボネートを含有する液は、アルコールを分離除去後第1工程の反応基質として再度使用することができる。また、第1工程における下流の反応槽の蒸留塔の塔頂から抜き出された液は比較的アルコール濃度が低いので、精製することなくより上流の反応槽へ循環フィードしてもよい。この際、2槽以上上流の反応槽へ循環フィードするのが好ましい。一方第2工程で抜き出されるジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液は、精製後、あるいはそのまま反応原料として第1工程へ循環させることができる。また第2工程からの抜き出し液は通常の蒸留塔による精製あるいは晶析により、目的のジアリールカーボネートを効率よく製造することができる。

【0024】本発明における好ましい実施態様としては、所定量の触媒を溶解した芳香族ヒドロキシ化合物およびジアルキルカーボネートを連続的に第1多段連続反応系の第1番目の反応槽に供給する。該反応槽からは半

成アルコールとジアルキルカーボネートが膾えつけの蒸留塔頂部から連続的に留去される。一方反応槽の下部からは不活性ガスが連続的に導入される。更に収率を高めるため該反応槽の下部から生成液を連続的に抜き出し、第2番目の反応槽に供給され、更に反応が同様に継続される。このようにして所定の収率になるまで多段で反応が実施される。最後の反応槽からの抜き出し液は主にジアルキルカーボネート、アルキルアリアルカーボネート、ジアリアルカーボネート、芳香族ヒドロキシ化合物、および触媒からなり、この抜き出し液は次いで第2多段連続反応系の第1番目の反応槽へ送られる。一方第1反応系において各反応槽の蒸留塔頂より抜き出されたジアルキルカーボネート及びアルコールからなる液は、そのままあるいはアルコールを精製除去後第1工程の反応基質として再度使用することができる。

【0026】第1反応系から第2反応系に供給された反応生成液は、第1工程と同様の方法で更に反応が続けられる。第1工程での未反応ジアルキルカーボネートおよび第2工程での不均化反応で生成したジアルキルカーボネートを連続的に蒸留塔頂部から留去させながら反応を完結させる。第2反応系の最終の反応槽からの生成液は主にジアリアルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物および触媒からなる。この生成液は通常の蒸留工程あるいは晶析によって精製することにより、純粋なジフェニルカーボネートが得られる。また第2反応系において蒸留塔から抜き出された、主にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とからなる液は第1工程の原料として循環再使用できる。

【0026】第1工程における一般的反応条件は下記のとおりである。ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物の供給モル比は1~100好ましくは1~10である。モル比が大きいほど反応収率は向上するが生産性が低くなるため好ましくない。反応温度は50~300℃好ましくは100~250℃である。反応温度が高いほど反応速度は向上するがアルキル芳香族エーテルなどの副生物が増加するため、またはそのほかに反応圧力が高くなるため好ましくない。また副生物の芳香族アルキルエーテル量を減らすためには、多段反応槽の後段側の反応温度を前段側より5~50℃、好ましくは10~30℃低くする方が効果がある。反応器内の圧力は、ジアルキルカーボネート及び芳香族カーボネートの種類、並びに反応温度によって異なるが、通常、1~50気圧、好ましくは2~20気圧である。アルコールの留去を効率的にするために、通常は用いる反応温度における反応液の蒸気圧より0.1~10気圧、好ましくは0.5~3気圧高く設定される。触媒量は芳香族ヒドロキシ化合物に対し0.00001~10モル%好ましくは0.0001~5モル%である。多く使用するとアルキル芳香族エーテルなどの副生物量が増加する傾向がある。各反応槽での滞留時間は反応温度、芳香族ヒドロキシ化

合物濃度および触媒量により決まるが通常は0.1~5時間である。

【0027】第2工程における一般的反応条件は下記のとおりである。アルキルアリアルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物のモル比は、第1工程におけるジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物の供給モル比および芳香族ヒドロキシ化合物の反応率により異なるが、通常は0.5~10の範囲である。また芳香族ヒドロキシ化合物とアルキルアリアルカーボネートとの反応は極めて遅いことから通常はアルキルアリアルカーボネートの不均化反応によるジアリアルカーボネートの生成が優先し未反応芳香族ヒドロキシ化合物は溶媒として扱えばよい。反応温度は50~300℃好ましくは100~250℃である。また、より反応速度を高めるためには、アルキルアリアルエーテルの副生が少なくなる多段反応槽の後段側の反応温度を前段側より5~50℃、好ましくは10~30℃高くする方が効果がある。反応器内の圧力は、用いる芳香族ヒドロキシ化合物及びアルキルアリアルカーボネートの種類、並びに反応温度によって異なるが、副生するジアルキルカーボネートの留去を効率よく行うために、通常、0.001~2気圧、好ましくは0.01~1気圧である。圧力を下げすぎると、反応温度の低下により反応速度が低下してしまい好ましくない。触媒は通常第1工程で利用したものをもそのまま第2工程でも触媒として使用すればよいが、導入される液中のアルキルアリアルカーボネートに対し0.0001~10モル%好ましくは0.0001~5モル%の触媒を追加してもよい。ここで追加する触媒種は、第1工程で利用したものと同じであってもよいし、異なってもよい。各反応槽での滞留時間は反応温度および触媒量により決まるが通常は0.1~5時間である。

【0028】本発明の第1工程および第2工程においては必ずしも溶媒を使用する必要はないが、反応に不活性な溶媒としてエーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などを使用することができる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

ジフェニルカーボネートの製造は、図1に示した多段連続反応装置を用いた。第1多段連続反応系は5個の反応槽からなり、それぞれが0.5Lのステンレス製オートクレーブで内径30mmφ、高さ30cmの充填蒸留塔を備えている。第1反応槽にジメチルカーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドをモル比4:1:0.03となるように0.5L/hの速度で連続的に供給した。また各反応槽に窒素ガスを0.5L/minで供給した。反応温度は180℃で反応圧力は9.5atmとした。一方各反応槽からは生成メタノールと共沸してくるジメチルカーボネートを蒸留塔頂部より連続的に抜き

出した。液面の高さを制御するため、蒸留塔頂部より抜き出される液と同量のジメチルカーボネートを各反応槽下部より連続的に導入した。第5反応槽から0.3L/hで抜き出された生成液には、その1L当たり0.70モルのメチルフェニルカーボネートと0.01モルのジフェニルカーボネートが含まれていた。従って第1工程におけるフェノールの転化率は30.0%となる。次に上記の生成液を2個の反応槽で構成される第2多段連続反応系の第1反応槽に導入した。該反応槽はそれぞれが0.5Lのステンレス製オートクレーブで内径30mm、高さ30cmの充填塔を備えている。未反応および生成したジメチルカーボネートを各蒸留塔頂部より抜き出しながら反応させた。第2反応槽から50ml/hで抜き出された生成液を分析したところメチルフェニルカーボネートの転化率は100%であり、ジフェニルカーボネートへの選択率は98%であった。

【0030】実施例2

図2に示した多段連続反応装置を使用した。第1反応系の第1反応槽に連続的に導入されるジメチルカーボネートとして第1反応系の第4反応槽の蒸留塔頂部より抜き出された液を用い、第1反応系の第2反応槽に連続的に導入されるジメチルカーボネートとして第1反応系の第5反応槽の蒸留塔頂部より抜き出された液を用いて不足分をジメチルカーボネートで補い、また第3、第4及び第5反応槽には0.1L/hの速度でジメチルカーボネートを供給し、かつ第2反応系の各反応槽の蒸留塔頂部より抜き出された液を第1工程の原料の一部として用いる他は実施例1と同様にして反応を行った。第1反応系の第5反応槽からの生成液には、その1L当たり0.

61モルのメチルフェニルカーボネートと0.01モルのジフェニルカーボネートが含まれていた。従って第1工程でのフェノールの転化率は26.3%となる。また、第2工程終了後の生成液を分析したところメチルフェニルカーボネートの転化率は100%でジフェニルカーボネートへの選択率は98%であった。

【0031】

【発明の効果】本発明によりジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物から、ジアリールカーボネートを連続的に高収率で製造することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

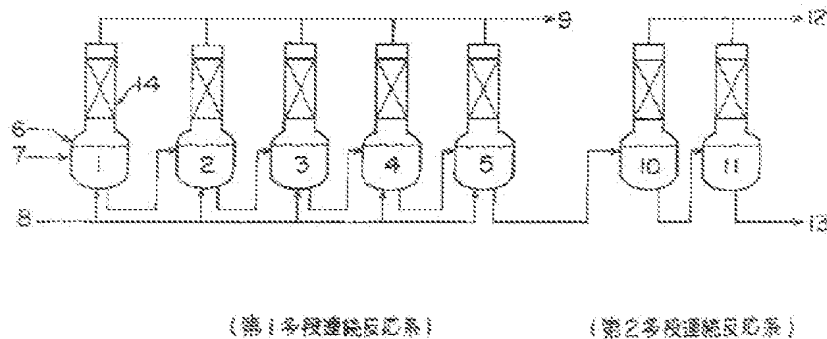
【図1】本発明の実施例1を説明するためのプロセス例の概略図である。

【図2】本発明の実施例2を説明するためのプロセス例の概略図である。

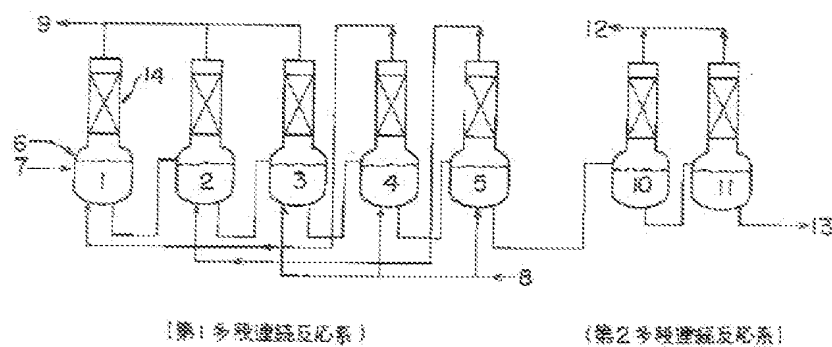
【符号の説明】

- | | |
|-------|----------------------------------|
| 1 | 第1多段連続反応系の第1反応槽 |
| 2 | 第1多段連続反応系の第2反応槽 |
| 3 | 第1多段連続反応系の第3反応槽 |
| 4 | 第1多段連続反応系の第4反応槽 |
| 5 | 第1多段連続反応系の第5反応槽 |
| 6, 7 | ジアルキルカーボネート、芳香族ヒドロキシ化合物または触媒の導入管 |
| 8 | 不活性ガス導入管 |
| 9, 12 | 抜き出し用導管 |
| 10 | 第2多段連続反応系の第1反応槽 |
| 11 | 第2多段連続反応系の第2反応槽 |
| 13 | ジアリールカーボネート抜き出し管 |
| 14 | 蒸留塔 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 稲葉 正志

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内